

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.11.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 02.06.00 Bulletin 00/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DALBE BERNARD et MICHIELS SYL-  
VIE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤4 COMPOSITIONS ORGANOPOLYSILOXANES DURCISSANT EN ELASTOMERES TRANSLUCIDES DES LA  
TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE.

⑤7 La présente invention concerne des compositions or-  
ganopolysiloxanes monocomposantes réticulant en élasto-  
mères translucides et adhérents en présence d'humidité,  
caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obte-  
nues par mise en oeuvre, dans un réacteur fonctionnant se-  
lon un mode discontinu ou un mode continu, des étapes  
successives 1 à 3 ci-après définies:

étape 1 étape de fonctionnalisation où on fait réagir (i)  
au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A compre-  
nant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaî-  
ne, (2i) et au moins une résine organopolysiloxane  
hydroxylée B ayant une teneur pondérale en groupement  
hydroxyle allant de 0, 1 à 10 %; (3i) avec au moins un poly-  
alkoxysilane C; (4i) en opérant la réaction de (i) et (2i) avec  
(3i) en présence d'une quantité catalytiquement efficace  
d'un catalyseur D de fonctionnalisation; (5i) le milieu réac-  
tionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre, au moins  
un alcool aliphatique E en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>; et/ ou au moins un dior-  
ganopolysiloxane linéaire non réactif F;

étape 2: étape de mélange où on introduit dans le mi-  
lieu de fonctionnalisation de l'étape 1: (6i) une charge miné-  
rale G à base de silice amorphe; (7i) une quantité efficace  
d'un catalyseur de durcissement H consistant dans au

moins un dérivé organique du titane; (8i) éventuellement au  
moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F; et (9i)  
éventuellement au moins un agent auxiliaire I connu de  
l'homme de métier;

étape 3: étape de finition au cours de laquelle le mélan-  
ge de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à  
une opération de dévolatilisation effectuée sous une pres-  
sion inférieure à la pression atmosphérique.



COMPOSITIONS ORGANOPOLYSILOXANES  
DURCISSANT EN ELASTOMERES TRANSLUCIDES  
DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE

5        La présente invention a pour objet des compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères adhérents et translucides en couche mince (c'est-à-dire dans un intervalle d'épaisseur allant notamment de 0,3 à 3 mm), en opérant dès la température ambiante (c'est-à-dire dans un intervalle de températures allant de 5°C à 35°C) et en présence  
10 d'humidité.

Il est connu de préparer des compositions ayant ces propriétés par mélange principalement de polymère(s) diorganopolysiloxane(s) à groupements terminaux alkoxy-  
15 les, de charge(s) minérale(s) ne générant pas d'opacité, de silanes substitués par des groupes hydrolysables particuliers, d'agent(s) améliorant l'adhérence et d'un catalyseur de durcissement (ou de réticulation).

Des compositions de ce type figurent plus spécialement dans US-A-5.674.936 et US-A-5.698.653. Les compositions conformes à cet art antérieur sont formées par mélange d'un polymère diorganopolysiloxane à groupements terminaux alkoxy-  
20 les, d'une charge minérale siliceuse, d'un polymère diorganopolysiloxane non réactif à groupements terminaux trialkylsiloxyles, d'un catalyseur de durcissement à base d'un titanate de tétraalkyle et d'un agent améliorant l'adhérence consistant dans un isocyanurate de tris-1,3,5-(trialkoxysilyl)alkyle (dans le cas de US-A-5.674.936) ou dans un silane époxydé (dans le cas de US-A-5.698.653).

Les compositions conformes à cet art antérieur nécessitent impérativement l'emploi  
25 dès le départ d'un polymère diorganopolysiloxane déjà fonctionnalisé (comprenant au moins deux groupements alkoxy- à chaque extrémité de chaînes), lequel est obtenu en faisant réagir, dans une étape préalable séparée, un tri- ou un tétraalkoxysilane sur un polymère diorganopolysiloxane comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaînes, en présence d'un catalyseur. Les compositions conformes à cet art  
30 antérieur nécessitent impérativement encore l'emploi d'un agent améliorant l'adhérence.

La présente invention a pour but de proposer de nouvelles compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui sont obtenues en partant directement de polymères organopolysiloxanes comportant dans leur structure des groupements hydroxy-  
35 les.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes de ce type qui subiront in situ, au cours de leur préparation, une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du

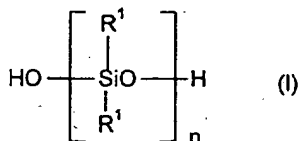
degré maximal de fonctionnalisation accessible et présenteront de ce fait un haut niveau de stabilité au stockage en cartouche.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui ne font pas appel obligatoirement à l'emploi d'un agent améliorant l'adhérence et qui permettent d'obtenir, sans emploi d'un pareil agent, des élastomères translucides dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats, en particulier les matières plastiques comme par exemple le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Un autre but encore de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui peuvent être préparées en utilisant indifféremment un mode discontinu ("Batch") ou un mode continu.

Il a donc été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, des compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères translucides et adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, dans un réacteur fermé unique sous agitation, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, des étapes successives 1 à 3 ci-après définies :

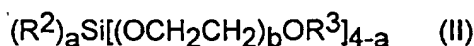
- étape 1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :
  - (i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

- les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules  $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$  (motif M),  $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$  (motif D),  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 % ;

(3i) avec au moins un polyalkoxysilane C de formule :



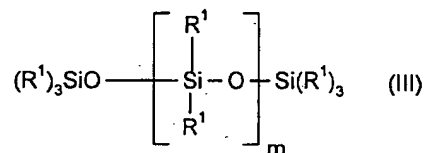
5 dans laquelle :

- le substituant  $R^2$  représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les symboles  $R^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_8$  ;
- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;

10 (4i) en opérant la réaction de (i) et (2i) avec (3i) en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur D de fonctionnalisation à l'exception de l'utilisation d'un dérivé organique du titane ;

15 (5i) le milieu réactionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre :

- + au moins un alcool aliphatique  $\epsilon$  en  $C_1$  à  $C_3$  ; et/ou
- + au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



20

dans laquelle :

- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

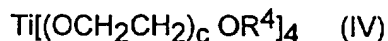
25

- étape 2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape 1, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque,

(6i) une charge minérale G à base de silice amorphe sous la forme d'un solide ;

30 (7i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H consistant dans au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :

- + des monomères H1 de formule :



35

dans laquelle :

- les substituants  $R^4$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{12}$  ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- 5      - avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle  $R^4$  possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle  $R^4$  possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
- + des polymères  $H_2$  découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (IV) dans laquelle le symbole  $R^4$  a la signification précitée avec le
- 10      symbole c représentant zéro ;
- (8i) éventuellement au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ; et
- (9i) éventuellement au moins un agent auxiliaire I connu de l'homme de métier, qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications
- 15      dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;
- étape 3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Conformément à une disposition préférée de l'invention, on utilise, pour préparer

20 les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 3 à 30 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 2 à 15 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- 25      - de 0 à 2 parties d'alcool(s) E,
- de 0 à 30 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 2 à 40 parties de charge siliceuse G,
- de 0,3 à 5 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

30 Conformément à une disposition plus préférée de l'invention, on utilise, pour préparer les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 5 à 15 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 3,5 à 7 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- 35      - une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- de 0 à 1 partie d'alcool(s) E,
- de 5 à 20 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 8 à 20 parties de charge siliceuse G,

- de 0,5 à 3 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

Les substituants  $R^1$  mentionnés ci-avant pour les polymères organopolysiloxanes A et F (facultatifs) comprennent :

- 5 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone
- 10 tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2 yle,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de
- 15 carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux  $\beta$ -cyanoéthyle et  $\gamma$ -cyanopropyle.

A titre d'exemples concrets de motifs  $(R^1)_2SiO_{2/2}$  ou  $(R^1)_2SiO$  présents dans les diorganopolysiloxanes hydroxylés A de formule (I) et dans les diorganopolysiloxanes non

20 réactifs F facultatifs de formule (III), on peut citer :

- $(CH_3)_2SiO$ ,
- $CH_3(CH_2=CH)SiO$ ,
- $CH_3(C_6H_5)SiO$ ,
- 25  $(C_6H_5)_2SiO$ ,
- $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$ ,
- $NC-CH_2CH_2(CH_3)SiO$ ,
- $NC-CH(CH_3)CH_2(CH_2=CH)SiO$ ,
- $NC-CH_2CH_2CH_2(C_6H_5)SiO$ .

30 Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme polymères hydroxylés A de formule (I) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés A de formule (I) peuvent éventuellement comprendre des motifs T

35 de formule  $R^1SiO_{3/2}$  et/ou des motifs  $SiO_2$  dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères non réactifs F( facultatifs) de formule (III).

Les substituants  $R^1$  des polymères hydroxylés A et des polymères non réactifs F (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radiaux méthyle.

On met en oeuvre des polymères hydroxylés A ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 10.000 à 200.000 mPa.s.

S'agissant des polymères non réactifs F (facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

Les polymères non réactifs F, quand on les utilise, peuvent être introduits soit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 1, soit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 2, soit à la fois dans l'un et l'autre de ces milieux ; dans ce dernier cas, la fraction de constituant F introduite dans le milieu de l'étape 1 peut être identique ou différente (en termes de nature et/ou de proportions du constituant de chaque fraction) de la fraction de constituant F introduite aussi dans le milieu de l'étape 2. De préférence, le constituant F est introduit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 1.

Comme exemples de substituants  $R^1$  des résines organopolysiloxanes hydroxylées B qui conviennent ou sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux  $R^1$  de ce type mentionnés nommément ci-avant pour les polymères hydroxylés A et les polymères non réactifs F (facultatifs). Ces résines silicones sont des polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

De préférence, comme exemples de résines utilisables on peut citer les résines organopolysiloxane hydroxylées B ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines TD et MDT hydroxylées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants  $R^1$  sont des radicaux méthyle. Les groupements hydroxyles des résines B peuvent être portés par les motifs M, D et/ou T.

S'agissant des polyalkoxysilanes C de formule (II), on peut citer, à titre d'exemples concrets de substituants  $R^2$  qui conviennent ou sont avantageusement utilisés, les mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants  $R^1$

des polymères hydroxylés A et des polymères non réactifs F. Comme exemples de radicaux  $R^3$ , on peut citer les radicaux alkyles en  $C_1$  à  $C_4$ , tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle.

Parmi les polyalkoxysilanes C de formule (III) qui sont utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer ceux ci-après listés :

- Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>
- 10 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH=CH<sub>2</sub>)
- (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH=CH<sub>2</sub>)
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si[CH<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub>]
- 15 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)
- Si(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 20 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Les polyalkoxysilanes C de formule (III) utilisés de préférence sont : Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

25 En ce qui concerne le catalyseur D de fonctionnalisation, en présence duquel se déroule la réaction des polymères hydroxylés A et des résines hydroxylées B avec les polyalkoxysilanes C, on peut faire appel en particulier aux composés suivants :

- l'acétate de potassium (cf. US-A-3.504.051),
- les oxydes minéraux divers (cf. FR-A-1.495.011),
- 30 - les carbamates (cf. EP-A-0.210.402),
- la lithine (cf. EP-A-0.367.696),
- la soude ou la potasse (cf. EP-A-0.457.693).

On recommande, dans le cadre de la présente invention, d'utiliser comme catalyseur D la lithine, de formule LiOH ou LiOH, H<sub>2</sub>O. De préférence, elle est utilisée en solution dans au moins un alcool aliphatique E ayant de 1 à 3 atomes de carbone, tel que par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou un mélange de ces alcools.



Lorsque un (ou des) alcool(s) est (sont) présent(s) dans le milieu réactionnel, la quantité employée se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 2 parties en poids, et de préférence de 0,2 à 1 partie en poids, pour 100 parties de polymère(s) hydroxylé(s) A.

Par quantité catalytiquement efficace de catalyseur D, on entend une quantité telle  
5 que la vitesse de réaction de fonctionnalisation soit la plus élevée possible, notamment en utilisant  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  comme agent de fonctionnalisation. Dans la plupart des cas, on utilise de 0,001 à 5 moles de catalyseur pour 1 mole de groupements silanols ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) apportés d'une part par le (ou les) polymère(s)  
10 hydroxylé(s) A et d'autre part le (ou les) résine(s) hydroxylée(s) B. Dans le cas préféré faisant appel à la lithine, on utilise de 0,005 à 0,5 moles de  $\text{LiOH}$  pour 1 mole de groupements silanols.

Comme indiqué ci-avant, la charge minérale G est constituée de silice amorphe sous forme d'un solide. L'état physique dans lequel se présente la silice est indifférent,  
15 c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de billes, dès lors que cette charge est suffisamment dispersée au sein des compositions selon la présente invention, de manière à atteindre l'objectif souhaitée de translucidité.

A titre de silice amorphe susceptible d'être mise en oeuvre dans l'invention,  
20 conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices.

On préfère les silices de précipitation sous forme de poudre, les silices de combustion sous forme de poudre ou leurs mélanges ; leur surface spécifique BET est  
25 généralement supérieure à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  et, de préférence, comprise entre 100 et  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  ; à titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion sous forme de poudre.

Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des  
30 diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes ou des hexaorganodisilazanes (cf. FR-A-1.126.884, FR-A-1.136.885, FR-A-1.236.005). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 2 à 20 % de leur poids de composés organosiliciques.

En ce qui concerne le catalyseur de durcissement H, on peut mentionner, à titre d'exemples de symboles  $\text{R}^4$  dans les dérivés organiques du titane H1 de formule (IV),  
35 les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

Comme exemples concrets de monomères H1 de formule (IV), peuvent être cités : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de  $\beta$ -méthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -éthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -propoxyéthyle, le titanate de formule  $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$ . Comme exemples concrets de polymères H2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates monomères, peuvent être cités : les polymères H2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle.

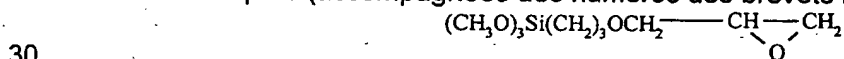
Pour la réalisation de l'invention, comme catalyseur de durcissement, on utilise de préférence les titanates monomères H1 suivants, pris seuls ou en mélange : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle).

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes selon la présente invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs agent(s) auxiliaire(s) I tel(s) que notamment, pour 100 parties en poids de polymère(s) diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

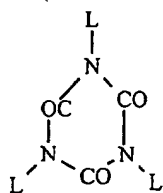
- éventuellement de 0,1 à 10 parties d'un agent d'adhérence I1,
- éventuellement une quantité efficace d'au moins un composé pris dans le groupe formé par des antifongiques I2, des bactéricides I3, des diluants inertes organiques I4 (tels que par exemple : le toluène, le xylène, l'heptane, le "White-Spirit" le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène), des plastifiants I5 appartenant par exemple au groupe des alkylbenzènes de poids moléculaire supérieur à 200 g/mole comprenant un reste alkyle ramifié ou non ayant de 10 à 30 atomes de carbone, des agents thixotropants I6.

De préférence, l'agent d'adhérence I1, quand on en utilise un, est choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux isocyanato, époxy, alkényle et isocyanurate.

A titre illustratif peuvent être cités les composés organosiliciques répondant aux formules ci-après (accompagnées des numéros des brevets les décrivant) :



US-A-4.115.356



où L =  $-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$

US-A-3.517.001

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacé éventuellement l'air chassé par un gaz inerte anhydre, par exemple par de l'azote.

5 Pour cette préparation, il est recommandé d'utiliser un appareillage, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, qui permette :

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité : dans l'étape 1, les constituants A, B, C, D, E (facultatif) et F (facultatif) ; puis dans l'étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants G, H, F (facultatif) et I (facultatif) ; et
- 10 - d'évacuer dans l'étape 3 les matières volatiles présentes (polymères de bas poids moléculaires, alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation, alcool E éventuellement utilisé).

A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à 15 crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

Chacune des étapes mise en oeuvre dans cette préparation est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 10 à 110°C. De préférence, chacune des étapes est conduite à une température allant de 15 à 90°C.

L'étape 1 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple 20 de 10 secondes à 10 minutes) pour réaliser une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du degré maximal de fonctionnalisation accessible dans les conditions opératoires choisies.

L'étape 2 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 30 minutes) pour arriver à des compositions homogènes.

25 L'étape 3 est conduite généralement sous une pression réduite comprise entre 20.10<sup>2</sup>Pa et 900.10<sup>2</sup> Pa, pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 1 heure) pour évacuer toutes les matières volatiles.

Les compositions conformes à l'invention sont stables au stockage en l'absence d'eau, durcissant dès la température ambiante en présence d'humidité. Le durcissement 30 (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur à l'intérieur de la masse des compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Elles peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiement dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC, le PMMA ; les caoutchoucs 35 naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

Les compositions conformes à l'invention conduisent, après durcissement, à des élastomères translucides dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats et qui présentent de plus l'avantage d'une part de ne pas jaunir au cours du temps sous l'action oxydante de l'air, et d'autre part de ne pas être corrosifs vis-à-vis de métaux ou alliages métalliques, comme par exemple l'aluminium, l'acier, le cuivre, le bronze, avec lesquels ils sont en contact ou sur lesquels ils adhèrent.

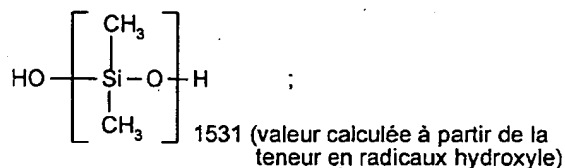
Les exemples suivants illustrent l'invention, sans en limiter sa portée.

#### 10 EXEMPLE 1

Composition préparée selon un mode discontinu.

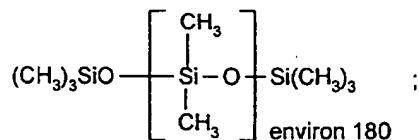
Etape 1 : on introduit dans un malaxeur muni d'une agitation tripale de type papillon, de 2 litres :

- 15 - 670 g d'une huile silicone  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxane A de viscosité 135.000 mPa.s à 25°C ayant 0,03 % en poids de radicaux hydroxyle (soit 0,2 g de radicaux OH) ; ce polyorganosiloxane A a pour formule moyenne :



20

- 90 g d'une huile  $\alpha, \omega$ -di(triméthylsiloxyl)polydiméthylsiloxane F de viscosité 1000 mPa.s à 25°C ; ce polyorganosiloxane F a pour formule moyenne :



25

- et 90 g de résine organopolysiloxane hydroxylée B de type MDT ayant 1 % en poids de radicaux hydroxyle (soit 0,9 g de radicaux OH) et constituée de : 4 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ , 71 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 25 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  ; cette résine présente une viscosité de 100 mPa.s à 25°C.

30

L'introduction a lieu dans l'ordre indiqué ci-dessus en opérant à température ambiante (23°C). Une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est agité, à 200 tours/minute, pendant 4 minutes.

Au bout de cette période, on ajoute 30 g de vinyltriméthoxysilane C ; le contenu du malaxeur est agité ensuite, à 200 tours/minute, pendant 2 minutes.

Au bout de cette période, on introduit dans le malaxeur 4 g d'une solution à 4 % en poids de lithine (LiOH, H<sub>2</sub>O) dans du méthanol (soit 0,16 g de lithine LiOH, H<sub>2</sub>O D et 3,84 g de méthanol E), et on laisse réagir sous agitation à 200 tours/minute durant 2 minutes.

Pendant l'étape 1, la température de la masse réactionnelle a varié dans une zone allant de 23°C à 30°C.

10        Etape 2 : au bout de la période précitée, on introduit à la température ambiante (23°C) 100 g de silice de combustion G commercialisée par la Société DEGUSSA sous la marque AEROSIL 200, ayant une surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g, traitée par de l'octaméthylcyclotétrasiloxane, cet agent de traitement représentant environ 6 % du poids de la charge traitée ; cette silice traitée est introduite progressivement, sous agitation  
15        variable, sur une période de temps de 18 minutes ; une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est ensuite agité, à 400 tours/minute, pendant 4 minutes.

Au bout de cette période, on introduit 13 g de titanate de n-butyle H1, et on agite le contenu du malaxeur à 400 tours/minute, pendant 4 minutes.

Pendant l'étape 2, la température de la masse réactionnelle s'est élevée jusqu'à  
20        atteindre la valeur de 75°C.

Etape 3 : au bout de la période précitée, le contenu du malaxeur est encore agité à 150 tours/minute, à la température où il se trouve (environ 75°C), durant 6 minutes en opérant cette fois sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de  
25        40.10<sup>2</sup> Pa, puis il est conditionné dans un emballage étanche à l'humidité de l'air et à la vapeur d'eau.

On obtient une composition monocomposante ayant l'aspect d'une pâte homogène, translucide et collante.

On mesure les différentes propriétés, recherchées, mentionnées ci-après :

30

#### 1. Propriétés d'application :

- Temps Hors Collant :

C'est une mesure du temps de réticulation en surface de la composition, à 23°C et  
35        à une humidité relative de 50 %. Ce temps Hors Collant peut généralement être corrélé à plusieurs paramètres importants pour l'utilisateur tels que notamment le temps au bout duquel la surface de la composition n'est pas déformée sous l'effet d'un léger contact avec le doigt ou bien "n'attrape" plus la poussière présente dans l'air environnant.

Cette mesure est réalisée selon les indications de la norme ASTM C 679-87 (révisée en 1992), en utilisant une "masse rectangulaire" de 17 g au lieu de 30 g.

- Indice de jaune :

5 Une fraction de composition est étendue à la râcle sur une surface de façon à réaliser un film de 2 mm d'épaisseur. On laisse réticuler le film pendant 7 jours à 23°C et à une humidité relative de 50 %. Le film ainsi réticulé est ensuite introduit dans une étuve à 100°C pendant 7 jours.

10 Pour réaliser la mesure d'indice de jaune, on utilise un spectrophotomètre commercialisé par la Société ACS, sous la référence SPECTRO SENSOR II.

Le film réticulé, après son séjour dans l'étuve, est placé sur le spectrophotomètre. On travaille en réflexion avec l'accessoire dit "illuminant C" (qui représente le rayonnement de la lumière moyenne du jour) et en utilisant une grande ouverture (10° d'angle). Dans ces conditions, on peut calculer un indice de jaune ; il s'agit de l'Indice de  
15 Jaune (1925), défini de la manière suivante :

$$\text{Indice de Jaune (1925)} = \frac{128.X - 106.Z}{Y}$$

20 où X, Y et Z sont les valeurs trichromatiques de la C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage). Plus l'indice est faible, moins l'échantillon est jaune.

- Indice de transparence :

Une autre fraction de composition est étendue à la râcle sur une carte de contraste (commercialisée par la Société ERICHSEN GmbH, sous la référence 2415) de façon à  
25 réaliser un film de 2 mm d'épaisseur. On laisse réticuler le film pendant 7 jours à 23°C et à une humidité relative de 50 %.

Pour mesurer l'indice de transparence, on utilise le spectrophotomètre décrit ci-avant à propos de la mesure d'indice de jaune.

30 On se place en mode "transparence" et on effectue deux mesures : d'abord sur la partie blanche de la carte de contraste, puis sur la partie noire de cette dernière. Pour réaliser les mesures, on travaille en réflexion avec l'accessoire dit "illuminant C", avec une ouverture de 10° d'angle. L'indice de transparence est calculé en effectuant le rapport des valeurs Y fond noir/Y fond blanc.

## 2. Propriétés d'adhérence sur PVC (polychlorure de vinyle) :

L'autoadhérence de la composition est évaluée en déposant, à partir d'une autre fraction de composition, deux cordons d'environ 5 mm d'épaisseur sur différents supports en PVC. La longueur de chaque support, correspondant à la longueur de chaque cordon déposée, est d'environ 75 mm.

Deux cas peuvent se présenter :

- soit le support PVC est recouvert d'un film de plastique : dans ce cas, on retire ledit film et on effectue immédiatement le dépôt des deux cordons de composition ;
- 10 - soit le support PVC n'est pas recouvert d'un film de plastique : dans ce cas, on nettoie à l'aide d'un chiffon sec le support PVC préalablement à l'application des deux cordons de composition.

Ensuite, on laisse réticuler les cordons pendant 7 jours à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

- 15 Puis les supports supportant les cordons sont immergés pendant 4 jours à 23°C dans un bain d'eau distillée à 23°C. Ensuite, on retire les supports du bain et on laisse sécher 24 heures à 23°C, avant d'effectuer le test d'adhérence par pelage.

Ce test s'effectue de la façon suivante :

- + à l'aide d'une lame de rasoir, dégager l'extrémité d'un des cordons sur environ 20 10 mm ;
- + le positionner à 120° d'angle par rapport au plan du support ;
- + exercer une traction, à la main, permettant de décoller ou d'arracher le cordon sur environ 50 mm ;
- + renouveler l'opération sur le deuxième cordon ;
- 25 + examiner ensuite les flans d'adhérence sur le support.

S'il n'y a aucun film de composition résiduelle à la surface du support, la rupture est dite adhésive. La composition n'adhère pas sur le support PVC : on notera (-) dans le tableau des résultats correspondants.

- 30 S'il reste un film continu de composition à la surface du support, la rupture est dite cohésive. La composition adhère bien sur le support PVC : on notera (+) dans le tableau des résultats.

## 3. Propriétés mécaniques :

- 35 A l'aide d'une râcle, on étale un film de 2 mm d'épaisseur à partir d'une autre fraction de la composition à évaluer.

Dans le cas où l'on désire effectuer des mesures en 6 mm d'épaisseur, on étale une autre fraction de la composition dans une rainure de 6 mm d'épaisseur et de 20 mm de largeur. On arase à l'aide d'une spatule.

Dans tous les cas, on laisse réticuler la composition 7 jours à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

Sur les produits réticulés, on mesure les propriétés suivantes :

5                    a) Dureté Shore A :

Les mesures sont effectuées sur la face de la composition ayant réticulé en contact avec l'air. Pour le film de 6 mm, la mesure est effectuée sur une épaisseur, tandis que, pour le film de 2 mm, la mesure est effectuée en superposant 3 épaisseurs de films.

Les mesures sont effectuées selon les indications de la norme ASTM-D-2240.

10

b) Propriétés mécaniques sur film de 2 mm :

On prépare des éprouvettes de type H2 et on effectue les mesures selon les indications de la norme AFNOR-T-46002.

On relève les valeurs suivantes :

- 15     • résistance à la rupture (en MPa), notée R/R ;  
      • allongement à la rupture (en %), noté A/R ;  
      • module à 100 % d'allongement (en MPa), noté M100.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I donné ci-après.

20     EXEMPLE 2

Composition préparée selon un mode continu.

La composition est préparée selon un mode continu en opérant dans une extrudeuse double-vis fabriquée par la Société WERNER PFLEIDERER. Les vis ont un  
25     diamètre égal à 58 mm et une longueur égale à 192 cm.

La vitesse de rotation des vis est fixée à 500 tours/minute.

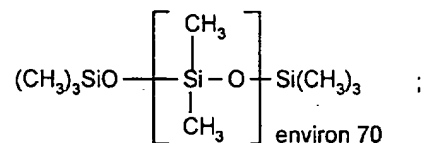
Cette extrudeuse est équipée de 8 zones de régulation de température du fourreau, chaque zone ayant 24 cm de longueur. Les zones 1 à 8 du fourreau sont toutes  
soumises à un refroidissement par circulation d'eau à 15°C.

30     Etape 1 : on introduit dans la zone n° 1 de l'extrudeuse, en opérant à température ambiante (23°C) :

- 53 kg/heure de l'huile silicone  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxane A ayant les  
          spécifications données ci-avant à l'exemple 1 ;  
      - 7,2 kg/heure de la résine organopolysiloxane hydroxylée B ayant les spécifications  
35     données ci-avant à l'exemple 1 ;



- 7,2 kg/heure d'huile  $\alpha,\omega$ -di(triméthylsiloxyl)polydiméthylsiloxane F de viscosité 100 mPa.s à 25°C, ayant pour formule moyenne :



5

- 0,3 kg/heure de la solution à 4 % en poids de lithine (LiOH, H<sub>2</sub>O) dans du méthanol, qui est décrite ci-avant dans l'exemple 1 ; et
- 2,4 kg/heure de vinyltriméthoxysilane C.

10      Etape 2 : on introduit dans la zone n° 2 de l'extrudeuse, en opérant à température ambiante (23°C), 9 kg/heure de la silice de combustion G ayant les spécifications données ci-avant à l'exemple 1, puis le titanate de n-butyle H1 est introduit dans la zone n° 5 de l'extrudeuse à raison de 1 kg/heure, en opérant à nouveau cette alimentation à température ambiante (23°C).

15      Etape 3 : la matière contenue dans l'extrudeuse est soumise ensuite dans la zone n° 7 de l'appareil à une opération de dévolatilisation conduite sous une pression de l'ordre de 66.10<sup>2</sup> Pa. Le débit de sortie de l'extrudeuse est de 80 kg/heure et la température de la composition qui sort de l'extrudeuse est égale à 80°C.

20      Les différentes propriétés figurent dans le tableau 1 suivant.

25

30

35

TABLEAU 1

Propriétés	Exemple 1	Exemple 2
Temps Hors Collant (min)	85	120
Indice de Jaune	4,0	4,0
Indice de transparence	12,5	14
Adhérence sur PVC		
PVC u (1)	+	+
PVC Kommerling (2)	+	+
PVC Rehau (3)	+	+
PVC Vêka (4)	+	+
PVC Anglian (5)	+	+
DSA ( 2 mm)	21	17
DSA ( 6 mm)	22	20
R/R ( 2 mm) en MPa	2,4	2,4
A/R ( 2 mm) en %	820	950
M 100 (2 mm) en MPa	0,46	0,35

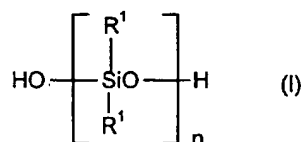
- 5 (1) PVC mis dans le commerce par la Société INTERPLAST INDUSTRIE sous la dénomination PVC u.
- (2) PVC mis dans le commerce par la Société KOMMERLING sous la dénomination PVC Kommerling.
- 10 (3) PVC mis dans le commerce par la Société REHAU sous la dénomination PVC Rehau.
- (4) PVC mis dans le commerce par la Société VEKA sous la dénomination PVC Vêka.
- (5) PVC mis dans le commerce par la Société ANGLIAN sous la dénomination PVC Anglian.

## REVENDICATIONS

1.- Compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères translucides et adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, dans un réacteur fermé unique sous agitation, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, des étapes successives 1 à 3 ci-après définies :

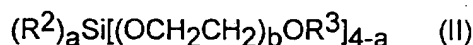
- étape 1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :

(i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

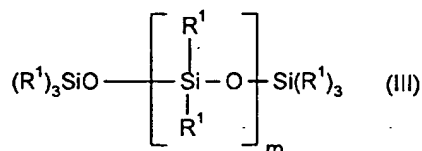
- les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules  $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$  (motif M),  $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$  (motif D),  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 % ;
- (3i) avec au moins un polyalkoxysilane C de formulé :



dans laquelle :

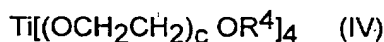
- le substituant  $\text{R}^2$  représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les symboles  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$  ;

- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;
- (4i) en opérant la réaction de (i) et (2i) avec (3i) en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur D de fonctionnalisation à l'exception de l'utilisation d'un dérivé organique du titane ;
- (5i) le milieu réactionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre :
  - + au moins un alcool aliphatique E en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> ; et/ou
  - + au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



dans laquelle :

- les substituants R<sup>1</sup>, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;
- étape 2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape 1, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque,
  - (6i) une charge minérale G à base de silice amorphe sous la forme d'un solide ;
  - (7i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H consistant dans au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :
    - + des monomères H1 de formule :



dans laquelle :

- les substituants R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle R<sup>4</sup> possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle R<sup>4</sup> possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
- + des polymères H2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (IV) dans laquelle le symbole R<sup>4</sup> a la signification précitée avec le symbole c représentant zéro ;

(8i) éventuellement au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ; et

(9i) éventuellement au moins un agent auxiliaire I connu de l'homme de métier, qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications

5 dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;

- étape 3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

10 2.- Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'on utilise, pour préparer les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 3 à 30 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 2 à 15 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- 15 - une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- de 0 à 2 parties d'alcool(s) E,
- de 0 à 30 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 2 à 40 parties de charge siliceuse G,
- de 0,3 à 5 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- 20 - de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

3.- Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les substituants R<sup>1</sup> des polymères hydroxylés A, des résines hydroxylées B et des polymères facultatifs F sont pris dans le groupe formé par :

- 25 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone ,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de
- 30 carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone.

4.- Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce que les substituants R<sup>1</sup> sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et

35 3,3,3-trifluoropropyle

5.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les résines organopolysiloxanes hydroxylées B sont des résines ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q.

5        6.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que, s'agissant des polyalkoxysilanes C de formule (II) :

- les substituants  $R^2$  sont les mêmes radicaux que ceux mentionnés ci-avant dans la revendication 3 pour les substituants  $R^1$  ;
- les radicaux  $R^3$  sont des radicaux alkyles en  $C_1$  à  $C_4$ .

10

7.- Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que les polyalkoxysilanes C de formule (II) sont choisis parmi :  $Si(OC_2H_5)_4$ ,  $CH_3Si(OCH_3)_3$ ,  $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ ,  $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$ ,  $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$ ,  $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$ .

15        8.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que l'on utilise comme catalyseur D de fonctionnalisation, la lithine de formule  $LiOH$  ou  $LiOH$ ,  $H_2O$ .

20        9.- Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que l'on utilise de 0,005 à 0,5 mole de lithine pour 1 mole de groupements silanols apportés d'une part par le (ou les) polymère(s) hydroxylé(s) A et d'autre part par le (ou les) résine(s) hydroxylée(s) B.

25        10.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que la charge minérale G est choisie parmi les silices de précipitation, traitées ou non, sous forme de poudre, les silices de combustion, traitées ou non, sous forme de poudre ou leurs mélanges, les surfaces spécifiques BET de ces silices étant supérieures à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ .

30        11.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le catalyseur de durcissement H est choisi parmi des dérivés organiques du titane, incluant les monomères H1 de formule (IV) et les polymères H2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères H1, dans la structure desquels le symbole  $R^4$  est pris dans le groupe formé par les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, 35 isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

12.- Compositions selon la revendication 11, caractérisées en ce que le catalyseur de durcissement est choisi parmi les titanates monomères H1 suivants, pris seuls ou en mélange : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle).

5

13.- Elastomères translucides en couche mince allant notamment de 0,3 à 3 mm, adhérant sur divers substrats, obtenus par durcissement, à des températures allant de 5 à 35°C sous l'action de l'humidité, des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

10

15

20

25

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 566701  
FR 9815160

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	EP 0 367 696 A (RHONE-POULENC) 9 mai 1990 (1990-05-09) * exemple 7 *	1-13
D,Y	US 5 698 653 A (G. M. LUCAS ET AL.) 16 décembre 1997 (1997-12-16) * exemples 6,7 * * revendications *	1-13
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
11 août 1999		Hoepfner, W
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		